

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
FÜÜSIKA INSTITUUT

Annika Pille

**FLUORESTSEERUVATE MARKERITE
ISEORGANISEERUMISE UURIMINE GRAFEENI PINNAL**

Füüsika õppekava magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: Sven Lange, PhD

Tartu 2015

Sisukord

Sissejuhatus	3
1 Kirjanduse ülevaade	5
1.1. Grafeeni erilisusest ja olulisusest	5
1.2 Grafeeni tootmise tehnoloogia	6
1.2.1 Grafiidi mikromehaaniline lõhestamine	6
1.2.2 Grafiitoksiidi keemiline redutseerimine	7
1.2.3 Keemiline sadestamine aurufaasist	7
1.2.4 Germaaniumist puhverkihi kasutamine	8
1.3 Grafeeni ja nanoosakeste rakendused (opto)elektroonikas	9
1.4 Luminestseeruvad nanoteemandid	10
1.5 TATA	12
1.6 Eelnevad iseorganiseerumise uuringud	13
1.7 Töö probleemipüstitus ja eesmärk	14
2 Eksperimentaalne osa	16
2.1 Töös kasutatud materjalid ja pinna katmine	16
2.2 Mikrofluorestsentsi katseseade	17
2.3 Ramani spektroskoopia	18
3 Tulemuste analüüs	19
3.1 Plasmatöötamise mõju grafeenile	19
3.2 Grafeeni defektide markeerimine nanoteemantide abil	20
3.2.1 40 nm nanoteemandid	20
3.2.2 Tuum-kest nanoteemandid	22
3.3 Grafeeni defektide markeerimine TATA abil	24
Kokkuvõte	26
Summary	28
Tänuavaldused	30
Kasutatud kirjandus	31

Sissejuhatus

Grafeen on tuntud kahedimensionaalne poolmetall, mille moodustavad heksagonaalselt pakitud süsiniku aatomid. Grafeenil on silmapaistvad mehaanilised, optilised, soojuslikud ja elektrilised omadused ning neile kommertstasemel teostavate rakenduste leidmine on ülima tähtsusega. Välja on pakutud meetodeid grafeenoksiidi ja pooljuhist/metallist nanoosakeste komposiitide kasutamiseks vesiniku tootmisel (*water splitting*) ja päikese- ning kütuseelementides [1]. Grafeeni kindlate omaduste võimendamine, mida on võimalik saavutada näiteks pinna funktsionaliseerimise kaudu ja mida oleks võimalik optimaalsete kuludega ja võimalikult lihtsalt ära kasutada, omab suurt potentsiaali rakendusteks *bottom-up* elektroonikas.

Grafeeni uurimine ja manipuleerimine nõuab üldjuhul täpsust nanoskaalas, mis muudab kogu protsessi ajakulukaks ja kalliks, lisaks tekivad nanoskaalas defektid äärmiselt lihtsasti. Grafeenis võivad defektid esineda mitmes erinevas vormis ja erinevas mõõtkavas. Aatomi suurusjärgus defektid, näiteks ühe- ja mitmeaatomilised vakantsid ning adsorbeerunud aatomid ja molekulid, võivad tugevasti muuta grafeeni elektronstruktuuri, vähendades sellega grafeeni juhtivust[2]. Keerulisemad defektid nagu dislokatsioonid, servad või Stone-Wales'i defektid võivad aga parendada grafeeni keemilist reaktiivsust[3]. Ka mikromeetri suurusel defektid on küllaltki levinud ning tekivad loomulikult soojuspaisumise surve või grafiidi mikromehaanilise lõhestamise (nt nn „teibitehnika“) tagajärjel[4]. Ebahühtlane paksus grafeeni kasvatamisel tekitab mikroskaalas mitmekihilise (1-3) grafeeni saari.

Kõigi nende defektide jaoks on vaja lihtsat meetodit nende tuvastamiseks ja osakaalu hindamiseks. Kuna grafeen on tavapäraselt vaid ühe aatomkihi paksune, on optiliselt või skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM) väga keeruline ühe- ja mõnekihilisel grafeenil ning samuti väiksesemõõdulistel defektidel vahet teha. Seetõttu kasutatakse põhiliselt grafeeni kihtide arvu ja defektsuse hindamiseks Ramani spektroskoopiat[5].

Antud uurimustöös tutvustatakse spektroskoopilist meetodit, mille abil optiliselt tuvastada mikroskaalas defekte grafeeni pinnal, kasutades luminesseeruvaid nanoteemante (ND) ja molekulaarset luminesseeruvat platvormi *triazatrianguleniumi* (TATA) defektsete alade markeerimiseks. Nanoteemantite valikuline (defektidele) kinnitumine grafeenil saavutatakse nii grafeenialuse kui ka nanoteemantite pinna modifitseerimisega läbi plasmatöötluse, viimastes

vastandmärgilise Zeeta potentsiaali tekitamiseks, et lahuses toimuks aluse ja nanoosakeste elektrostaatiline tõmbumine.

N-V tsentritega nanoteemantid valiti markeriteks nende tuntud luminesentsomaduste tõttu. Sellised nanoteemantid on kasutusel fluorestseeruvate markeritena elusrakkudes ja nanoskaalas ravimite transpordi jälgimiseks[6], aga ka kõrge kvantsaagise ja fotostabiilsusega üksikute footonite allikana kvantarvutuste katsetustes[7]. Veelgi enam, grafeeni ja nanoteemantite komposiite ei ole veel laialdaselt uuritud, kuid nende kasutamisel on potentsiaali superkondensaatorite elektrootides[8] ning ka sondina grafeeni optilises mikroskoopias[9]. Samuti on viimastel aastatel hakatud uurima grafeeni (ka grafeenoksiidi) ja nanoosakeste hübriidmaterjale ning nende rakendusi[1], [10] (sh gaasisensorikas).

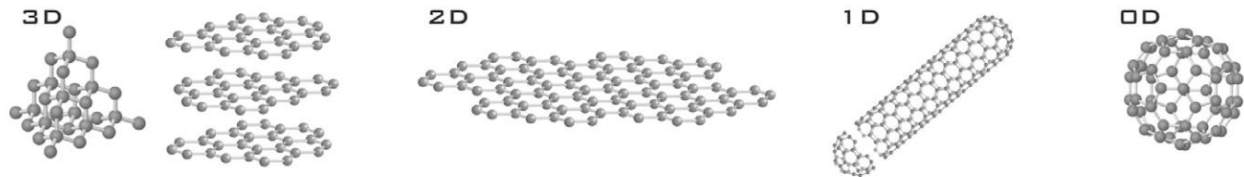
Nanoteemantite iseorganiseerumine grafeeni pinnale on eeldatult elektrostaatiline, kuna eelnevad uurimused on näidanud, et väikeseid ($d \sim 5$ nm) nanoteemante on võimalik aluse ja nanoosakeste sobiva eeltöötluse abil lahusest grafeeni pinnale tõmmata. Varasemalt on näidatud, et nanoosakesed iseorganiseerumine sõltub osakeste suurusest, pindade funktsionaliseeritusest ja aluspinna potentsiaalst[11] ning elektrostaatiline tõmbumine saab toimuda ainult kindlas lahuse pH vahemikus[12].

TATA on funktsionaalne benseenilaadne värvimolekul, mis on võimaldanud kulla pinnale moodustada stabiilseid ja korrastatud heksagonaalse struktuuriga lisandikihte[13], [14]. TATA korral eeldame, et sarnased lisandikihid moodustuvad ka grafeeni pinnale ning esinevad muutused luminesentsi intensiivsuses vastavalt grafeeni pinna kvaliteedile.

Käesoleva uurimistöö põhiliseks eesmärgiks on hinnata nanoteemantite ($d \sim 40$ nm) ning molekulaarse platvormi TATA rakendatavust grafeeni pinna optiliseks kvalitatiivseks karakteriseerimiseks. ND ja TATA pinnale sadestamiseks kasutatakse elektrostaatilise iseorganiseerumise meetodit. Eelduste kohaselt toimub spontaanne aine kinnitumine grafeeni erinevatele pinnadefektidele (defektid, mitmekihilisus) eelistatult erineva tõenäosusega. Hilisem luminesentsanalüüs võimaldab antud ebakorrapärasuste kaudu kvalitatiivselt iseloomustada grafeeni defekte ja struktuuri läbi luminesentsi intensiivsuse või muude optiliste parameetrite.

1 Kirjanduse ülevaade

1.1. Grafeeni erilisusest ja olulisusest

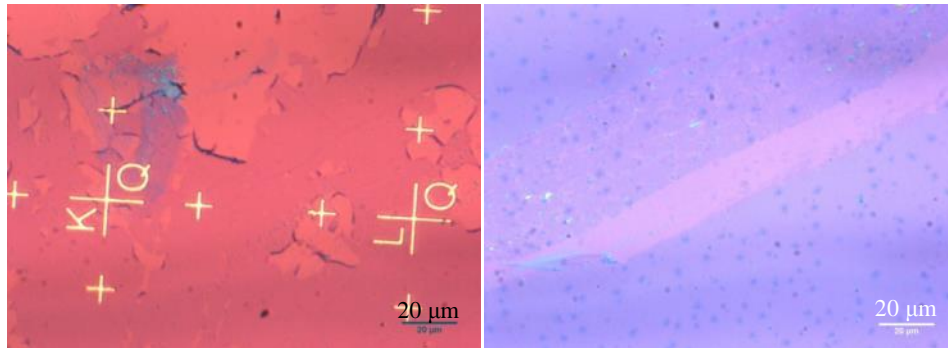


Joonis 1. Grafeen kui kõigi süsinikmaterjalide ema. Vasakult: 3D teemant ja grafiit; 2D grafeen, 1D süsiniknanotoru ja 0D fullereen. [15]

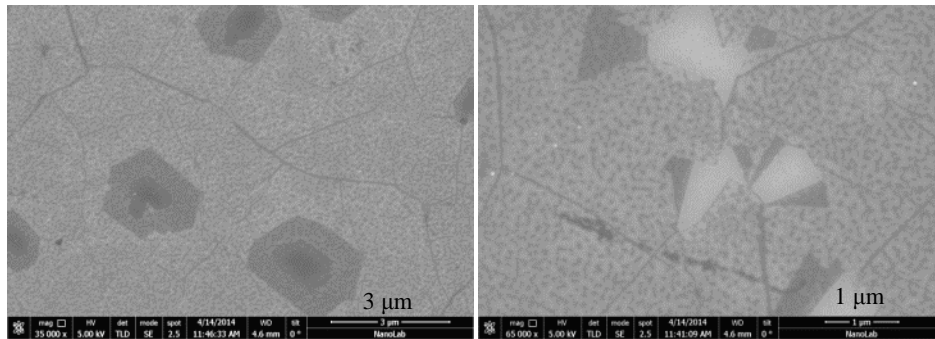
Grafeen on kahedimensionaalne atomaarselt õhuke poolmetall, kus süsiniku aatomid paiknevad sp^2 -sidemetega seotuna heksagonaalselt pakitud võrgustikuna, nn „kärjena“. Grafeeni, tema omadusi, sünteesimeetodeid ja võimalikke rakendusi on aktiivselt uuritud alates 2004. aastast, kui Andrei Geim ja Konstantin Novosjolov suutsid eraldada grafiidist mikromehaanilise lõhestamise teel üksiku kihi grafeeni. 2010. aastal tõi see neile ka Nobeli füüsikapreemia. Grafeeni nimetatakse kõigi grafiitsete materjalide algmaterjaliks, mitu grafeeni kihti üksteise peal moodustavad grafiidi, rullikeeratud grafeen moodustab süsinik nanotoru ning grafeenikera on tuntud fullereeni nime all. Igal süsiniku aatomil on neli kovalentset sidet, kuid grafeenis on igal süsinikul vaid kolm naabrit, seega iga aatomi kohta jääb üks elektron vabaks ning need valentselektronid on delokaliseeritud üle kogu süsteemi, alandades süsteemi energiat ja suurendades stabiilsust ning elektrijuhtivust. Vabad elektronid asuvad grafeenilehest ühel või teisel pool ning neid nimetatakse π -elektronideks. Tulenevalt erilisest struktuurist on grafeenil silmapaistvad elektrilised, soojuslikud, optilised ja mehaanilised omadused.

Grafeeni elektrilised omadused võtab kõige paremini kokku see, et tegemist on väga hea elektrijuhtivusega poolmetalliga, mille valentstsoon ja juhtivustsoon ei kattu (*zero-overlap semimetal*). Brillouini tsooni kuues nurgas (Diraci punktides) on grafeeni elektronide efektiivne mass null ning seetõttu on nende liikuvust võrreldud footonitega. Grafeeni elektronid võivad liikuda hajumata ligi mikromeetri kaugusele. Elektronide liikuvuse piirväärtust SiO_2 alusel grafeeni jaoks on hinnatud $40\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, populaarse pooljuhi ja transistorimaterjali GaN korral on liikuvus umbes $1\,200\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Grafeeni mehaaniline tugevuspiir 130 GPa on üle 300 korra suurem ehitustalades kasutatava struktuurterase omast ning ruutmeeter grafeeni kaalub 0.77 mg, umbes 1 000 korda vähem kui ruutmeeter paberit.

Siiani on kõige suuremaks takistuseks grafeeni igapäevaelektronikas rakendamiseks olnud selle tootmine kommertsrakendusteks mõistliku hinna, suuruse ning kvaliteediga.



Joonis 2. FIs toodetud grafeen (vasakul) ja kommertsiaalselt kättesaadav grafeen (paremal).



Joonis 3. Käesolevas töös kasutatud grafeeni SEM pildid.

1.2 Grafeeni tootmise tehnoloogia

Kahedimensionaalsete kristallide, sh ka grafeeni, tootmisel erinevate potentsiaalselt kommertsiaalsete rakenduste jaoks tuleb silmas pidada kolme põhilist asjaolu. Esmalt peab sünteesiprotsess tagama kvaliteetse kristallvõre ja selle kaudu hea elektronide liikuvuse. Teiseks peab protsessi käigus olema kontrollitav kristalliitide paksus, tagamaks hilisema ühtlase käitumise rakenduses. Viimaks on oluline sobivus praeguse CMOS (*complementary metal–oxide–semiconductor*) tehnoloogiaga.

1.2.1 Grafiidi mikromehaaniline lõhestamine

Üks lihtsamaid grafeeni tootmise viise on grafiidi mikromehaaniline lõhestamine. Selle meetodi käigus eraldatakse kleeplindi abil kõrgorienteeritud pürolüütilisest grafiidist grafeen, mis kantakse seejärel näiteks ränialusele. Mikromehaanilise lõhestamise meetodil saadakse mõne kuni mõnekümne mikromeetrise läbimõõduga grafeeniliistakud[15]. Meetodi probleemiks on

kommertstasemel rakendatavus, kuna saadava grafeenihelbe pindala ei ole suur ning see pole kontrollitav [16].

1.2.2 Grafiitoksiidi keemiline redutseerimine

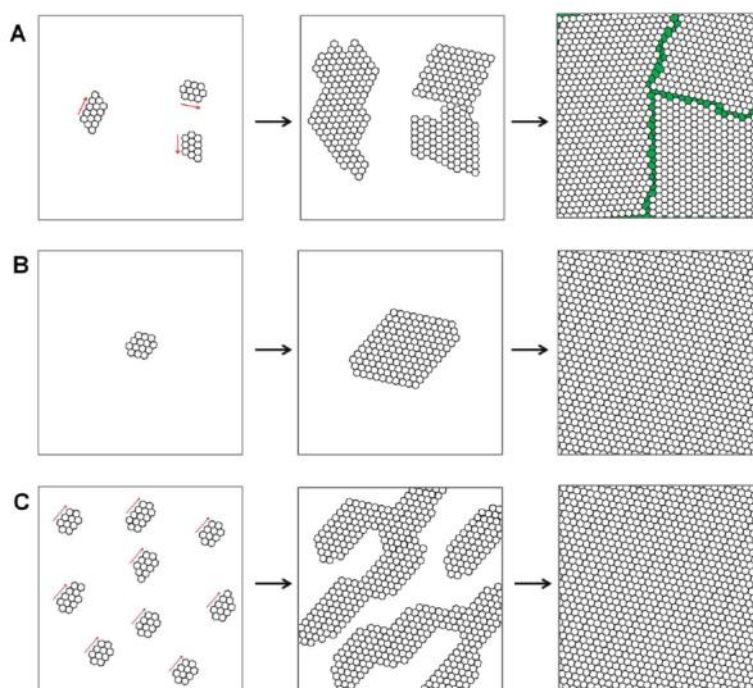
Esimeseks alternatiiviks mikromehaanilisele lõhestamisele on grafeenoksiidi keemiline redutseerimine. Kõigepealt modifitseeritakse grafiiti keemiliselt, et saada vees lahustuv grafiitoksiid. Edasiseks oksüdeerimiseks kasutatakse nn Hummeri meetodit, mille tulemusena grafiitoksiid organiseerub AB-virna. Grafiitoksiidi hüdrofiilsuse tõttu piisab sellise virna üksikuteks kihtideks lahutamiseks vee ja kristallvõres olevate hapnikurikaste funktsionaalrühmade vahelistest interaktsioonidest. Saadud grafiitvõre juhtivuse taastamiseks kasutatakse kuumutamist või keemilist redutseerimist. Selle meetodi algseks probleemiks oli grafiidilehtede agregeerumine hapnikurühmade eemaldamisel (ja hüdrofiilsuse langemisel), kuid seda saab vältida lahuse pH-d tõstes. Meetodi suurimaks eeliseks on aluspinnast sõltumatus ning asjaolu, et lahuse töötlusel on võimalik saavutada erineva tihedusega kaetud pindu. [16]

1.2.3 Keemiline sadestamine aurufaasist

Laiapinnalise grafeeni tootmiseks kasutatakse tänapäeval kõige sagedamini CVD (*chemical vapor deposition*) meetodit. Sel meetodil grafeeni kasvatamiseks on vajalik metalliline katalüsaator, mistõttu aluspinnana kasutatakse enamasti vaske või niklit. Sünteesi lähtegaasid metaan, argoon ning vesinik juhitakse reaktorisse ning kuumutatakse. Sadestamise käigus metaani molekulid adsorbeeruvad aluse pinnale, millel toimub nende katalüütiline dehüdrogeeniseerimine. Selle tulemusel saadakse süsiniku aatomid, mis hiljem moodustavad alusel grafeenikihi [17]. CVD kui alusepõhise grafeeni sünteesimeetodi suurimaks eeliseks on meetodi suurepärane sobivus kaasaegse CMOS jms tehnoloogiaga, kuna põhimõtteliselt on võimalik kasvatada terve (laialt kasutatava Si/SiO₂) aluse ulatuses ühekihiline grafeen. Lahendamisel on veel kasvatatud grafeenikihi paksuse kontrollimise probleem. Praegu kommertsiaalselt kättesaadav grafeen on 1-3 kihiline ning polükristalliline. [16]

1.2.4 Germaaniumist puhverkihi kasutamine

Samsung Advanced Institute of Technology (SAIT) koostöös Sungkyunkwani Ülikooliga teatas aprillis 2014 uuest meetodist suuremõõtmelise monokristallilise grafeeni tootmiseks. Varasemalt on teada, et polükristallilise sünteesi tulemusena, kus väikesed grafeenihelbeid kasutatakse suure pindalaga grafeeni tootmiseks (vt joonis 4 (A)), muutuvad materjali elektrilised ja mehaanilised omadused kommertsiaalseks kasutamiseks liialt halvaks. Kortsuvaba grafeeni uue tootmismeetodi võtmeosaks on vesiniktöödeldud germaaniumist puhverkihi kasutamine. Germaaniumi (110) anisotroopne teist järku sümmeetria võimaldab mitmete seemnete samasuunalist kasvu (vt joonis 4 (C)), mis ühenduvad monokristalliliseks kindlalt defineeritud orientatsiooniga grafeeniks. Tänu germaaniumi ja grafeeni õrnale seotusele on võimalik grafeen aluselt eemaldada keemilist söövitamist kasutamata ning germaaniumkilet taaskasutada. [18]



Joonis 4. Erinevad võimalused grafeeni kasvamiseks. (A) Polükristalliline grafeeni kasvamine mitmest erineva orientatsiooniga seemnest. Erineva orientatsioonidega kristallitide piirid on värvitud roheliseks. (B) Monokristalliline kasvamine ühest seemnest. (C) Monokristalliline kasvamine mitmest sama orientatsiooniga seemnest. Artikli [18] lisamaterjalidest.

1.3 Grafeeni ja nanoosakeste rakendused (opto)elektroonikas

Grafeeni häid omadusi loodetakse ära kasutada nanoelektronikas, polümeerkomposiitides, vesiniku tootmisel ja hoiustamisel, kihilistes nanoosakestega materjalides, ravimite transpordis ja päikesepatareides. Grafeeni kasutamine kahedimensionaalse katalüsaatorina avab uued võimalused katalüsaatorite disainiks, võimaldades rakendada grafeeni suurt elektronide liikuvust ning seeläbi võimet muuta ümbritsevate materjalide oksüdatsiooniastet. Samuti aitab kaasa grafeeni suur eripind (u $2600 \text{ m}^2/\text{g}$). Kaks kõige suuremat probleemi loetletud võimalike rakenduste juures on lahuses üksikute grafeeni nanolehtede tootmine ja nanolehtedele kinnituvate nanoosakestega korrapärane pinna katmine. [1]

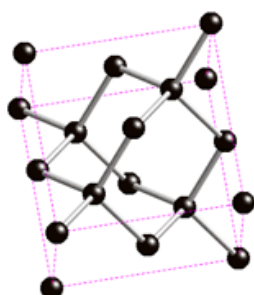
Esimesele probleemile pakub (vähemalt osalist) lahendust grafiidi keemiline oksüdeerimine, mille tulemusena saadakse üksikud grafeenoksiidi (GO) nanolehed. Nende juhtivus on aga tunduvalt madalam kui grafeenil, vajades sp^2 -võrgustiku taastamiseks redutseerimist. Tugevate van der Waalsi interaktsioonide tõttu kipuvad sellised rGO nanolehed aggregeeruma ning vajavad täiendavalt kas elektrostaatiliselt või keemiliselt funktsionaliseerimist. Erineva paksusega (grafeeni kihtide arvuga) nanolehtede eristamiseks on edukalt kasutatud tsentrifuugimist[1]. Nanolehtede omaduste mitmekesistamiseks ning näiteks sensorika ja katalüsaatoromaduste kohendamiseks on hea moodus katalüsaatorosakestega hübriidmaterjalide kasutamine. Siinkohal on olulised saadava materjali piisav ühtlus (nanoosakeste jaotuses ja alusmati kvaliteedis) ja protsessi korratavus.

Grafeeni funktsionaliseerimiseks kasutatakse nii pooljuhtivast materjalist kui ka metallist nanoosakesi. GO ja rGO on pinnadefektide ja hapnikurühmade rikkad struktuurid, sobides seetõttu ideaalselt ka metallist ja pooljuhtmaterjalidest nanoosakeste sünteesiks. Tüüpiline protsess grafeeni (GO/rGO) ja nanoosakeste hübriidmaterjali saamiseks on järgnev: 1) grafiidi keemiline oksüdeerimine ja kihtide koorimine GO lehtede saamiseks; 2) GO keemiline redutseerimine rGOks; 3) nanoosakeste süntees rGO pinnal[19].

Viimaseks on välja töötatud palju erinevaid meetodeid. Näiteks Zhou jt leidsid, et Ag nanoosakeste GO ja rGO pinnal sünteesimiseks piisab 3-aminopropüültrietsülaani (APTES)-modifitseeritud Si/SiO_x aluste peale absorbeerunud GO/rGO kuumutamisest AgNO_3 vesilahuses[20]. Lisaks on välja töötatud meetodid Au[21], Ni[22], Pd[23] ja Pt[23] keemiliseks sünteesiks rGO/GO pinnal. Pooljuhtmaterjalidest on kasutatud TiO_2 [24], ZnO [25], SnO_2 [26], MnO_2 [27], NiO [28], CdS [29] ja CdSe [30].

Omaette uurimissuuna moodustab erinevate nanoosakeste iseorganiseerumise uurimine erinevatel pindadel ja tingimustel. Iseorganiseerumise juures on oluline nii nanoosakeste kui ka aluspinna keemiline aktiivsus. Selles valdkonnas üheks populaarsemaks nanoosakeseks on selle laiade rakenduspotentsiaalide tõttu nanoteemant (ND).

1.4 Luminestseeruvad nanoteemandid



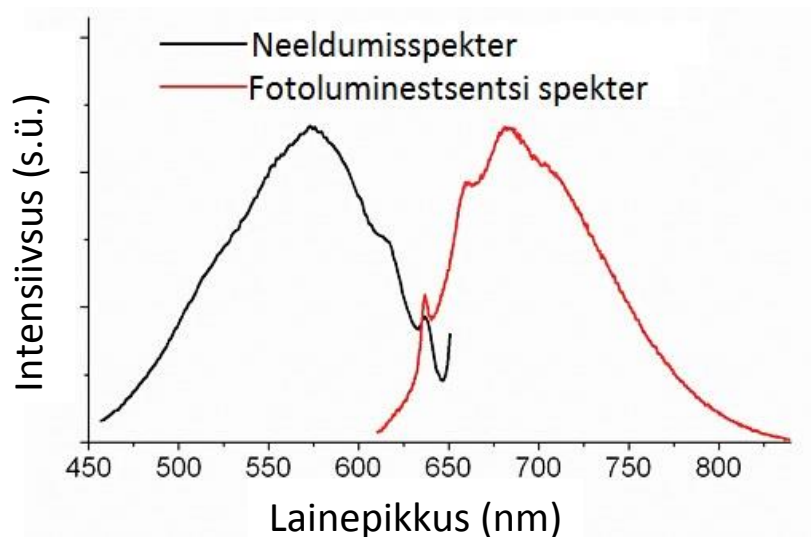
Joonis 5. Teemanti kristallstruktuur.

Teemant on läbipaistev kristall, mis moodustub tetraedriliselt seotud süsiniku aatomite (sp^3) kristalliseerumisel. Teemanti kristallstruktuur on tahkkeskendatud kuubilise struktuuri variatsioon (vt joonis 5). Teemandid leiavad laialdast kasutust nende heade füüsikaliste omaduste tõttu (suur kõvadus ja soojuslik juhtivus, lai keelutsoon, suur optiline dispersioon). Teemant muutub grafiidiks õhus umbes 700 °C juures ning hapnikuvabas keskkonnas umbes 1700 °C juures.

Nanoskaalas teemantiosakesi toodeti esmalt 1960-date lõpus [31] detonatsioonimeetoditel NSVLis, laiema avalikkuse ette jõudsid need aga alles 1980-date lõpus [32]. 1990-date lõpus toimusid olulised läbimurded [33], mis laiendasid huvi nanoteemantite ja nende võimalike rakenduste üle. Need avastused annavad hea ülevaate nüüdisaegsetest ND-e uurimustest ning on järgmised:

1. Üksikute 4 – 5 nm ND-e kolloidlahuste kättesaadavaks muutumine [34].
2. Fluorestseeruvate ND-e kasutamine mittetoksilise alternatiivina pooljuhtmaterjalist kvantpunktidele biomeditsiiniliste objektide visualiseerimisel [35].
3. Nanoskaalas ND-el põhinevate magnetsensorite arendamine [36].
4. ND-e pinna keemilise aktiivsuse tõttu sai võimalikuks erinevate vedelas [37] ja gaasilises faasis [38] keemiatehnikate kasutamine ND-e omaduste modifitseerimiseks. See oli oluline rakendusteks komposiitmaterjalides [39] ja biomolekulide ning ravimite transpordis ja sildistamisel [40].
5. Uute keskkonnasõbralike puhastustehnikate kasutuselevõtt, mis andis võimaluse toota suurtes kogustes ja madala kuluga kõrge puhtusastmega ning kontrollitud pinnakeemiaga ND-e [41], [42].
6. Avastati, et ND on vähem toksiline kui muud süsiniku nanostruktuurid [43], suurendades potentsiaali meditsiiniga seotud rakendusteks.

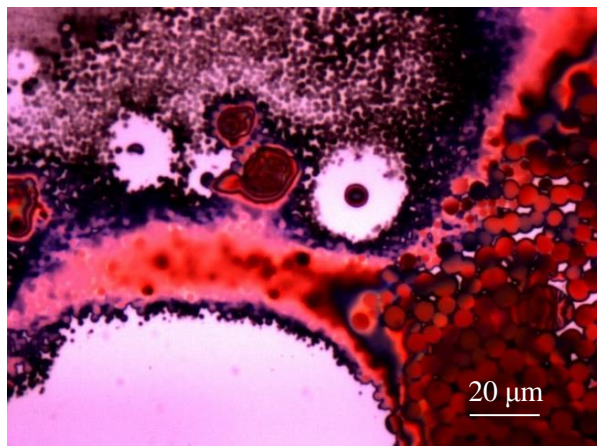
Antud töö teostamiseks valiti detonatsioonimeetodil toodetud ND-id, mis sisaldavad luminesseeruvaid N-V (lämmastik-vakants) tsentreid[44]. Lämmastik-vakantsentsenter on teemantvõre punktdefekt, mis koosneb süsinikku asendava lämmastiku aatomi ja võrevakantsi lähimast paarist. Lämmastikudefektid on teemandis kõige levinumad ning lämmastik võib moodustada kuni 1% teemandi massist. Joonisel 6 on toodud N-V tsentri neeldumis- ja kiirgusspekter.



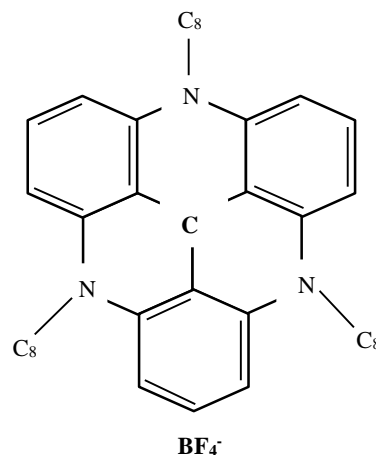
Joonis 6. N-V tsentri neeldumis- ja kiirgusspekter.[44]

Ka igapäevastest toodetest võib leida ND-e. ND-d tõstavad mikrotasandil kõvadust ja seega kulumiskindlust, parendavad korrosioonikindlust, katete kristallstruktuuri ning vähendavad hõõrdumist. Samuti taluvad ND-id kõrget temperatuuri ja on hea soojusjuhtivusega, mistõttu neid kasutatakse värvides kuumuskindluse saavutamiseks ning elektroonikaskeemides soojuse eemale juhtimiseks (termopastades).

1.5 TATA



Joonis 7. Kontsetreeritud TATA optiline pilt.



Joonis 8. Kasutatud TATA struktuur.

Fluorofoorid ehk fluorestseeruvad värvimolekulid koosnevad tüüpiliselt mitmest ühendatud aromaatselt rühmast, mitmetest π -sidemetega tsüklilistest molekulidest. Fluorofoore kasutatakse mõnedes rakendustes üksikult, näiteks markerina lahustes, struktuuride toonimisel, ensüümide alusena ning indikaatorina (kui keskkond moduleerib molekuli fluorestsentsi). Sagedamini kasutatakse fluorofoore makromolekulidele kovalentselt seotutena. Sel viisil on fluorofoore võimalik kasutada bioaktiivsete reagentide (nt nukleiinhapped, peptiidid ja antikehad) markeritena. Kõige rohkem rakendust leiavad fluorofoorid spektroskoopias ja fluorestsentsmikroskoopias.

Triazatriangulenium (TATA) on üks erim suuremast *triangulenium*-soolade rühmast. *Triangulene* on triviaalne nimi laiale ja mitmekesisele ühendite klassile, mida iseloomustab kuuest homo- ja/või heteroaatomaarsest tsüklist koosnev orgaaniline molekul, mis on omavahel ühendatud kolmnurkselt. Antud töös kasutatud erim on ära toodud joonisel 8.

TATA erimid äratasid meie uurimisrühma tähelepanu huvitavate varasemate iseorganiseerunud molekulaarkihide uuringute ning luminestsentsomaduste tõttu. Sarnaselt nanoteemantitega on TATA-sarnaste struktuuride sünteesimiskatsetest teada juba 1950datest[45], kuid suuremat tähelepanu on need pälvinud alatest 2000. aastast[46].

1.6 Eelnevad iseorganiseerumise uuringud

Nanoosakeste iseorganiseerumine on üks uuemaid nanotehnoloogia uurimisvaldkondi. Tegemist on nähtusega, mille käigus nanoosakesed kogunevad mingi interaktsiooni mõjul, moodustades suurema klatri või mustri. Selline spontaanne organiseerumine võib toimuda otsese mõju tagajärjel või ümbruskonna kaudu. Lahustes toimub iseorganiseerumine molekulide juhusliku liikumise ja afiinsusseondumise tulemusel ning molekulidevahelised jõud hoiavad iseorganiseerunud struktuure stabiilselt koos. Nanoosakeste iseorganiseerumise ja teiste nanoskaalas nähtuste uurimine on võimalik tänu aine struktuuri ja morfoloogia analüüsitehnoloogiate laialdasele kasutuselevõtule (SEM, TEM, AFM, XRD) ning muutub ka üha olulisemaks. Sellistel ruumiliselt iseorganiseerunud struktuuridel on potentsiaalne rakendus üha keerukamates mitmetest erineva otstarbega materjalidest koosnevates seadmetes. Näiteks on oskus nanoosakesi mingile struktuurile võimalikult lihtsalt kindlate mustrite järgi kogunema panna oluline suure infotihedusega elektroonikaseadmete arendamisel.

Kui iseorganiseerumise protsess toimub lahuses, on kõige olulisemaks füüsikaliseks parameetriks lahuse Zeeta potentsiaal. Zeeta potentsiaal on osakese ja lahuse piiril tekkiva kaksikkihi elektriline potentsiaal ning näitab dispersioonikeskkonna ja osakesele kinnitunud statsionaarse vedelikukihi potentsiaalide vahet. Praktiliselt on Zeeta potentsiaal kasutusel kui empiiriline mõõde, mis näitab lahuse stabiilsust ning laias laastus ka lahusti defitsiiti hüdraatmantlis. Lahust loetakse stabiilseks, kui Zeeta potentsiaali absoluutväärtus on ≥ 30 mV. Zeeta potentsiaal sõltub eelkõige lahuse pH-st [12], kuid oluline on ka silmas pidada lahuse kontsentratsiooni. Teatud kontsentratsioonist allpool on igal osakesel ümber piisavalt lahustit, et ekraneerida kogu pinnalaeng ja seega Zeeta potentsiaali enam ei eksisteeri.

Antud töö aluseks on ND[11], [12] ja TATA[14] iseorganiseerumise uuringud. Hees ja teised uurisid oma töös [12] väikeste ND ($d < 10$ nm) iseorganiseerumist SiO₂ alusel. Tööst järeldub, et iseorganiseerumisel on oluline materjalide eeltöötlus (vesinikus töödeldud ja vees lahustatud ND omandavad positiivse Zeeta potentsiaali ja hapnikus töödeldud ND negatiivse). Võrdluseks selgitati välja, et töötlemata SiO₂ nanoosakeste Zeeta potentsiaal on negatiivne. Uuriti ka Zeeta potentsiaali sõltuvust lahuse pH-st. Kõige suurem potentsiaalide vahe SiO₂ nanoosakeste ja H₂ töödeldud ND-te vahel on pH väärtustel 6 – 8. See tulemus oli oluline edasiseks SiO₂ aluse ND-tega katmisel. AFM-i (*atomic force microscope*) mõõtmised kinnitasid, et kõige tihedam väikeste

ND jaotus SiO₂ alusel on võimalik saavutada vesinikus töödeldud ND-ga pH väärtuse 8,7 juures. Seega sellest uurimusest järeldeb, et ND iseorganiseerumine on tõepoolest elektrostaatiline ning sõltub lisaks nanoosakese pinna funktsionaalrühmadele ka lahuse pH-st.

Stehlik ja teised[11] kasutasid ND ja Au nanoosakeste uurimisel Si ja Au alusel mittekontaktset AFM-i ning leidsid, et nanoosakeste elektriline potentsiaal sõltub alusest, nanoosakeste suurusest ning pinnatöötlustest. See töö kinnitab, et oksüdeeritud ND-te Zeeta potentsiaal on negatiivne ning vesinikust töödeldud ND-tel positiivne. Samuti leiti, et parem on kasutada lahustina metanooli, kuna ND-id kippusid vesilahuses agregeeruma.

Kuhn ja teised [14] uurisid asobenseeniga funktsionaliseeritud TATA õhukeste lisandkihtide iseorganiseerumist Au(111) pinnale. Katseobjektide valmistamiseks puhastati Au alused ning kasteti 30 minutiks kuni 48 tunniks $5 \cdot 10^7 - 10^3$ M kontsentratsiooniga TATA lahusesse etanoolis või toluuenis. Sama uurimisgrupi varasemast tööst[47] on teada, et osalised TATA lisandkihid tekivad juba mõne minuti jooksul. Uurimusest järeldati, et hästidefineeritud struktuuriga lisandikihtide molekulidevaheline kaugus on sõltumatu struktuuri külgmistest funktsionaalrühmadest, määravaks on TATA platvorm. Seetõttu saab TATA külge siduda (struktuuri keskmise C⁺ juurde) iseseisvaid funktsionaalseid molekule, moodustades molekulaarsete platvormide rea, millel seisavad ühtlaselt orienteeritud funktsionaalsed molekulid.

1.7 Töö probleemipüstitus ja eesmärk

Käesolev töö püüab leida head meetodit ja sobilikku luminesceerivat materjali, millega grafeeni pinda selektiivselt katta nii, et läbi viimase luminescentsi oleks võimalik kvantitatiivselt hinnata grafeeni kvaliteeti. Töö jaguneb kaheks osaks: grafeeni pinna visualiseerimine luminesceerivate ND-e abil ning luminesceeruva värvimolekuli TATA abil. Mõlemal juhul on oluline leida parim viis grafeeni pinna markermaterjaliga katmiseks. Töö on edasiarenduseks juba selles vallas tehtud uuringutele. Meie tööühma varasemad uuringud on näidanud, et u 140 nm läbimõõduga ND-l on omadus iseorganiseerumise käigus koguneda grafeeni defektsetele piirkondadele[48]. Iseorganiseerumine saavutati läbi grafeeni ja ND-e plasmatöötluste. Antud töö esimene osa keskendub sarnastes tingimustes väiksemate (d~40 nm) ND-e kasutamisele samal meetodil. Töö teine osa keskendub fluoreseeruva värvimolekuli TATA võimalikule rakendamisele grafeeni pinna visualiseerimisel.

Grafeeni defektide visualiseerimiseks jälgitakse pinna katmise järgselt nii ND-e kui TATA molekulide fotoluminestsents (FL) kiirgust. FL kiirguse olemasolu või intensiivsuse variatsioonid on tingitud kas ND-e või TATA selektiivsest kinnitumisest grafeeni erinevatele defektidele erineva tõenäosusega või grafeeni efektiivsest FL kiirguse mittekiirguslikust kustutamisest, olles seeläbi ka indikaatoriks grafeeni olemasolule ja struktuurile. Tegemist on olulise baasuuringuga loodud hübriidmaterjalidel põhinevatele võimalikele järgnevale rakendustele optilises gaasisensoorikas.

ND-e eksperimentide korral kasutati ND funktsionaliseerimiseks töötlust vesiniku plasmas (*Diener Electronic Plasma Surface Technology Femto*) ning grafeeni pinna negatiivse potentsiaali tõstmiseks töötlust sama seadme abil hapniku plasmas. Eeldame, et töötlus vesiniku ja hapniku plasmas tagab tunduvalt erinevad Zeeta potentsiaalid, kuna hapnikuplasma tõttu laadub pind negatiivselt (O^-), aga vesinikuplasma tagab positiivselt laetud pinna (H^+). Metanool eemaldab ND pinnalt alküülrühmad, jättes pinnale hüdroksüülrühmad, mis viib positiivse Zeeta potentsiaalini[49]. Kuna oksüdeeritud pinnal on negatiivne laeng, võib eeldada, et ND grafeenile iseorganiseerumise põhjuseks on elektrostaatiline, Zeeta potentsiaalide vahest tingitud tõmbumine.

Töö uudemaks osaks on maailmas teadaolevalt esmakordne grafeeni ja TATA hübriidmaterjali uurimine. TATA eksperimentide korral grafeeni pinda ei funktsionaliseeritud, eesmärgiga säilitada grafeeni esialgne hea kvaliteet ning näha, kuidas mõjutab grafeen iseorganiseerumisprotsessi.

Pinna katmise efektiivsust ja plasmatöötuse mõju grafeenile hinnati skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM, FEI Helios). Lisaks sellele tehti FL (ergastuse $\lambda=532$ nm, isehitatud mikroluminestsentsi katseseade) ja Ramani hajumise mõõtmised, et hinnata kasutatud meetodi rakendatavust grafeeni defektide optilisel visualiseerimisel ja plasmatöötuse mõju grafeenile. Kuna TATA juures võib eeldada õhukese mõnemolekulilise kihi tekkimist aluse pinnale, teostati TATA-ga kaetud objektil Ramani hajumise kaardistamine, mis võimaldab korraga jälgida nii TATA-st tulenevat FL kui ka grafeenile vastavaid Ramani võnkumisi.

2 Eksperimentaalne osa

2.1 Töös kasutatud materjalid ja pinna katmine

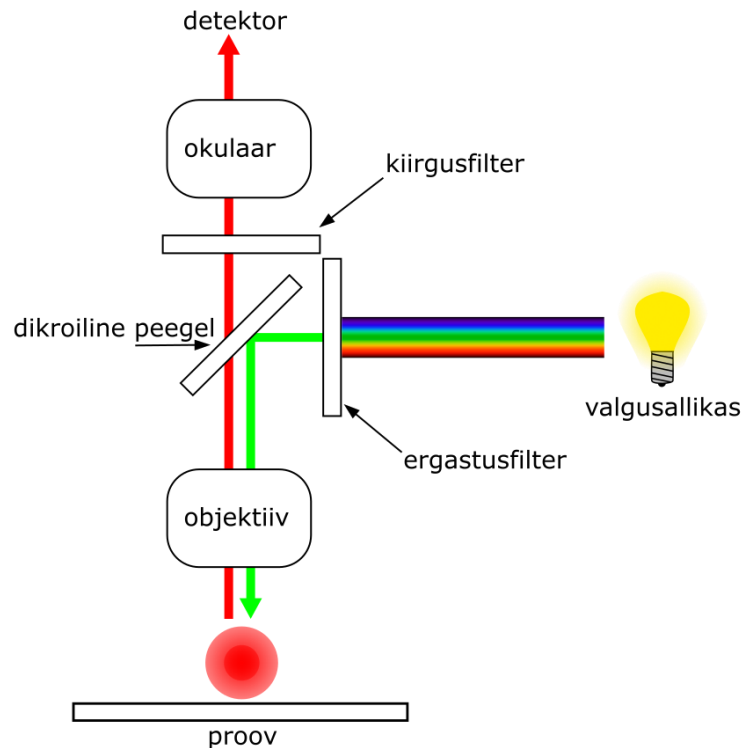
Antud töös kasutatud ND-id (*Adamas Nanotechnologies Inc*) on detonatsioonimeetodil valmistatud ND-e lahus vees, kontsentratsiooniga 0,1 m%, keskmise läbimõõduga 40 nm, Zeeta potentsiaal +30 mV, sisaldades 1-4 N-V tsentrit. ND-e töödeldi kõigepealt H₂ plasmas (*Diener Electronic Plasma Surface Technology Femto*), 100 W võimsuse juures 15 min, et tõsta nende potentsiaali. Seejärel segati ND-e metanoolilahust suurusjaotuse ühtlustamiseks ultraheli abil (40 W, 30 min).

Võrdlusobjektina kasutati ka kahte tüüpi tuum-kest ND-e, mis võimaldasid testida puhverkihi mõju ND-e luminesentsomadustele. Tegemist on keskmiselt 34 nm läbimõõduga ND-i tuumaga, mille ümber on mesopoorne ränidioksiid (MSN) ning positiivse Zeeta potentsiaaliga osakeste korral ka PEI (polüetüülenimiin). Kasutati kahe erineva Zeeta potentsiaaliga ND-eid, negatiivse Zeeta potentsiaaliga ND-MSN (~212 nm, -30 mV) ja positiivse Zeeta potentsiaaliga ND-MSN-PEI (~220 nm, +42,5 mV) atsetooni lahuses (kontsentratsioon 4 m%). Grafeeni pinna katmine teostati atsetooni lahuses, mille ND-e kontsentratsioon oli 0,001 m%. Iseorganiseerumist uuriti kommertsiaalsel grafeenil Si/SiO₂ alusel. Alustele teostati 15-sekundiline pinnatöötlus O₂ plasmas. ND-e lahust segati suurusjaotuse ühtlustamiseks ultraheli abil (40 W, 15 min).

Töös kasutati SiO₂/Si alusel grafeeni (*Graphene Square Inc*, FI). Negatiivse potentsiaali saavutamiseks töödeldi grafeeni pinda O₂ plasmas (25 W, 15/30/60/120 s). Seejärel asetati töödeldud alus vertikaalselt 1,5 minutiks varem saadud ND-e lahusesse.

TATA eksperimentide korral grafeeni alusele eelnevat töötlust ei tehtud. Alus asetati vertikaalselt 2 minutiks küllastatud TATA lahusest 140 korda lahjendatud lahusesse.

2.2 Mikrofluorestsentsi katseseade



Joonis 9. Fluorestsentsmikroskoobi skeem. Adapteeritud Vikipeediast[57].

Fluorestsentsmikroskoop on optiline mikroskoop, mida kasutatakse orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite omaduste fluorestsentsuuringuteks. Tüüpilise fluorestsentsmikroskoobi skeem on toodud joonisel 9. Proovi ergastamiseks kasutatakse konkreetse lainepikkusega (või lainepikkuste vahemikuga) valgust, mis ergastab proovis kasutatud fluorofoore. FL kiirgus eraldatakse ergastavast kiirgusest kiirusfilteri abil. Filtrid ja dikroilised peeglid valitakse vastavalt analüüdi ergastus- ja kiirgusspektritele.

Antud töös kasutatud katseseades on võimalik proovi ergastada 532 nm laseriga ja 505 ± 15 nm LEDiga, info registreerimiseks saab kasutada Andor Ixon CCD kaamerat ning Andor Shamrock spektrograafi. Kiirusfiltrina kasutati punast madalpääsfiltrit.

2.3 Ramani spektroskoopia

Ramani spektroskoopia laialdased võimalused lubavad seda kasutada ainete struktuursi analüüsis. Ramani spektroskoopia põhineb kiirguse mitteelastsel hajumisel. Kui molekulile langeb monokromaatne kiirgus sagedusega ν , siis ostsilleeruva elektromagnetvälja mõjul muutub molekuli elektrontiheduse jaotus ning molekulis indutseeritakse dipoolmoment. Indutseeritud dipoolmoment sõltub molekuli polariseeritavusest, ergastava kiirguse elektriväljatugevusest ja sagedusest. Kui molekuli polariseeritavus jääb võnkumisel konstantseks, siis molekulilt hajuv valgus on sama sagedusega kui pealelangev valgus (Rayleigh hajumine) ning Ramani hajumist ei toimu.

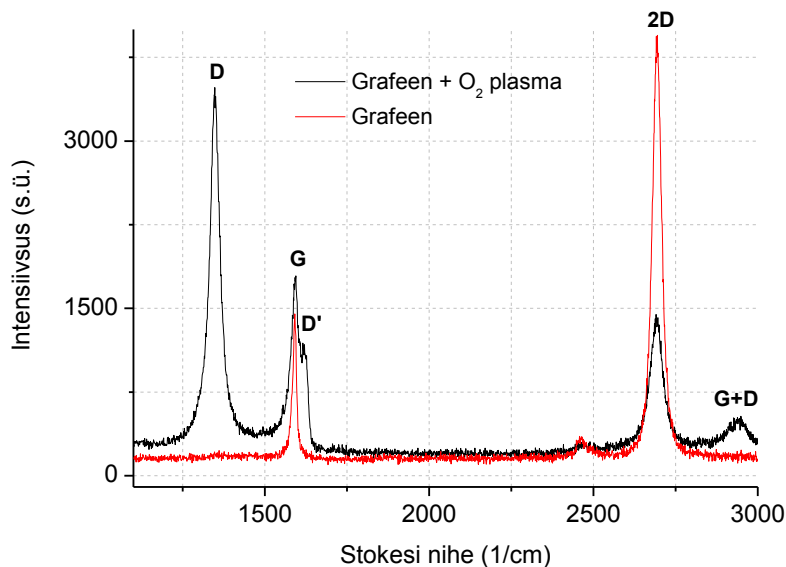
Molekuli polariseeritavuse muutumisel hajub molekulilt aga ka kiirgus, mille sagedus on $\nu \pm \nu_n$, kus ν_n vastab molekuli alg- ja lõppoleku vibratsiooniliste ja rotatsiooniliste sageduste erinevusele. Sellisel juhul on tegemist Ramani hajumisega. Ramani hajumine on $10^3 - 10^5$ korda nõrgem kui Rayleigh hajumine, mistõttu on Ramani spektroskoopias vaja kasutada intensiivset koherentset ja monokromaatset valgusallikat - laserit.

Kuna vastavalt Maxwell-Boltzmanni jaotusele on toatemperatuuril enamik molekule põhiolekus, siis Stokesi jooned ($\nu - \nu_n$) on intensiivsemad kui anti-Stokesi jooned ($\nu + \nu_n$) ja sellepärast registreeritakse mõõtmistel tavaliselt Stokesi kvante. [50]

Registreeritud Ramani spektritel on hajunud valguse intensiivsus esitatud sõltuvusena võnkesageduse muutusest võrreldes pealelangeva kiirguse sagedusega. Antud töös kasutati Ramani spektrite registreerimisel TÜ FI Renishaw inVia mikro-Raman spektromeeterit Ar^+ laseri ergastusega 514 nm.

3 Tulemuste analüüs

3.1 Plasmatöötlaste mõju grafeenile

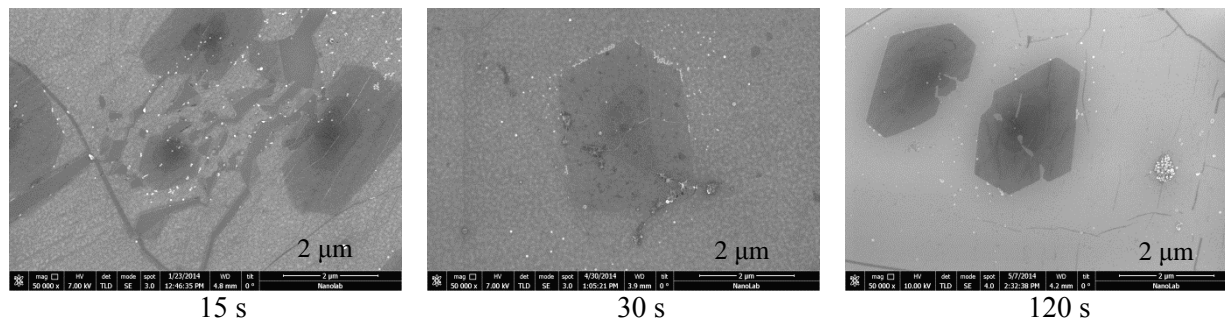


Joonis 10. Grafeeni Ramani spekter enne ja pärast 15 s töötlust hapniku plasmas.

Plasmatöötlaste mõju hindamiseks grafeenile mõõdeti aluse Ramani spekter enne ja pärast plasmatöötlast (25 W, 15 s). Töötlemata grafeeni Ramani spektri 2D piigi FWHM (29 cm^{-1}) ja 2D/G piikide intensiivsuste suhe ($\sim 2,8$) näitavad, et algselt on tegemist ühekihilise grafeeniga. D-piigi puudumine algses spektris viitab heale kristallilisusele. Suhteliselt siledat grafeeni pinda on näha ka optilise mikroskoobi all. Peale plasmatöötlast on Ramani spektris näha intensiivne D-piik, mis viitab suurele hulgale defektidele (või grafeeni servadele). Juhuslikult jaotunud lisandid ja pinnalaengud, mis tekivad plasmatöötlaste tagajärjel, lõhestavad G-piigi Ramani spektris G ja D' piigiks[51]. D' liitumine G-piigiga viitab samuti suurele defektide arvule grafeeni pinnal. D/D' intensiivsuste suhe (~ 3) näitab, et enamlevinud defektid on grafeeni saared[2]. Seega plasmatöötlast puhastab aluse osaliselt grafeenist, jättes alles rohkelt grafeeni saari.

Varasemate tööde kohaselt tekib D-piik peale töötlast O_2 plasmas kahe võistleva protsessi tagajärjel: 1) kovalentselt seotud hapniku (epoksü-, hüdroksüül- ja karboksüülrühmad) lisandumine grafeeni kristallstruktuuri ja 2) süsiniku sp^2 -võre progressiivne amorfiseerumine[51]. Kuna mõõdetud Ramani spektrites on D'/D intensiivsuste suhe madal, on meie juhul teine protsess vähem esinev[2].

Jooniselt 11 on näha, et pikema plasmatöötuse tagajärjel hävib järjest suurem osa grafeenist ning 2-minutilise töötuse järel hapniku plasmas on SiO_2 alusel näha üksikud grafeeni saared. Sellest hoolimata kogunevad ND-id enamasti grafeenisarte ja –defektide äärtesse. See on tõenäoliselt tingitud asjaolust, et need pinnad on keemiliselt aktiivsemad, kuna plasmatöötuse ajal on elektriväli kontsentreeritud teravatele grafeeni struktuuridele, funktsionaliseerides neid enim.



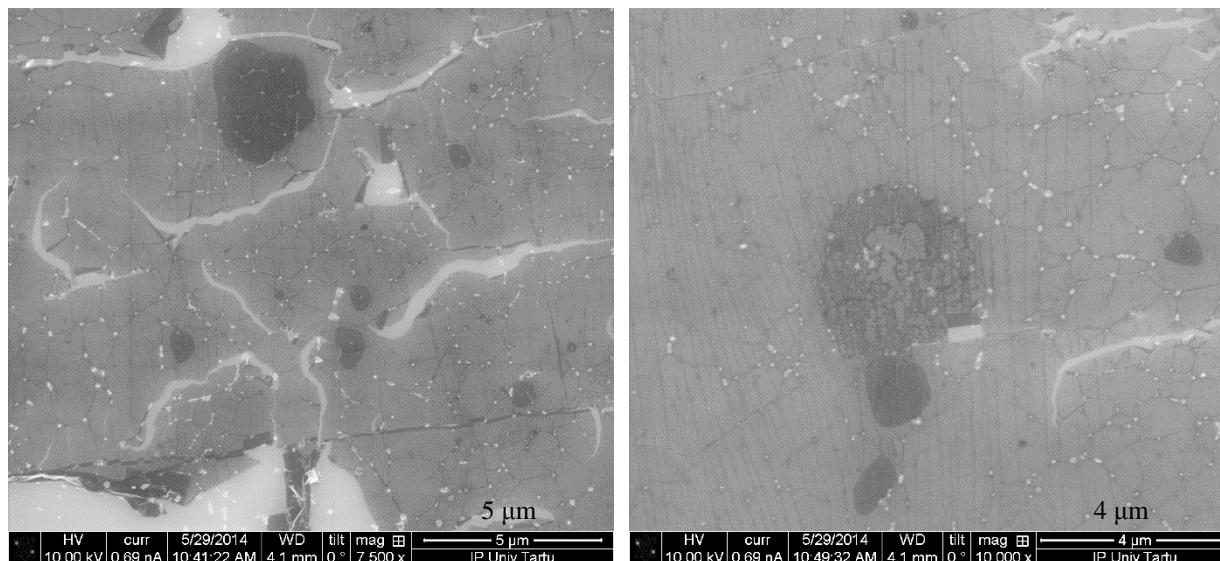
Joonis 11. Erineva kestvusega plasmatöötuste mõju grafeeni pinnale ja ND iseorganiseerumisele.

Kuna plasmatöötuse grafeeni kahjustav efekt on väga tugev, kasutati kõigis järgmistes eksperimentides ainult 15-sekundilist töötust.

3.2 Grafeeni defektide markeerimine nanoteemantite abil

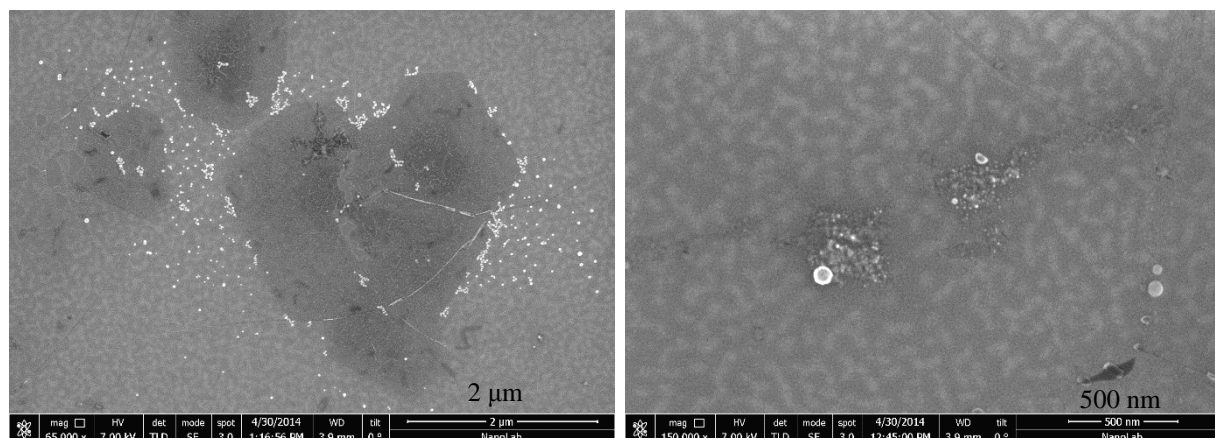
3.2.1 40 nm nanoteemandid

40 nm läbimõõduga nanoteemantite iseorganiseerumise uuringud on avaldatud 1.2 publikatsioonina[52]. ND paiknemist mööda grafeeni defektiribasid on näha SEM-i piltidel joonistel 12 ja 13. Joonisel 12 on kasutatud FIs toodetud grafeeni, mida eristab kommertsiaalsest



Joonis 12. Väikeste ($d < 40$ nm) ND iseorganiseerumine grafeeni defektidele. FI-s toodetud grafeen.

grafeenist omapärane grafeeni triipudest defektide võrgustik. Just sellele võrgustikule iseorganiseeruvad ND eelistatult. Kommertsiaalselt kättesaadaval grafeenil selline võrgustik puudus ning ND iseorganiseerumine oli ka tunduvalt juhuslikum (vt joonis 13).

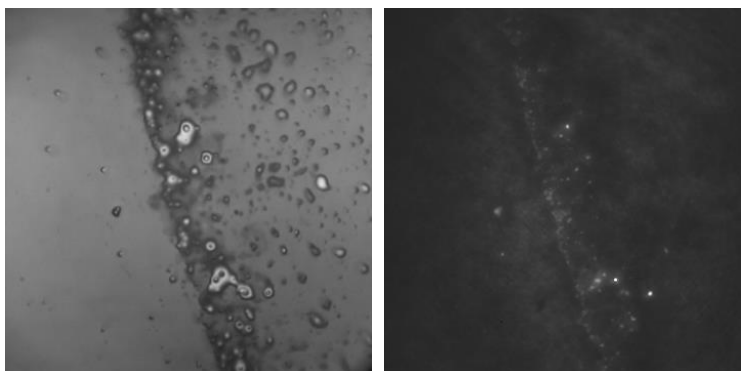


Joonis 13. Väikeste ($d < 40$ nm) ND iseorganiseerumine grafeenil. Kommertsiaalne grafeen.

Tehtud katsed erineva kontsentratsiooniga ND lahusega ei andnud pinna katmisel oluliselt erinevaid tulemusi. Kasutatud ND-e lahuse tootja poolt määratud parameetrid olid Zeeta potentsiaal +30 mV ja ND-i diameeter 40 nm, lahuse kontsentratsioon 0,1 m%. Eksperimenti töökonsentratsiooniks valiti 0,001 – 0,005 m%. Grafeeni pinna katmiseks kasutati 15 min H_2 plasmas töödeldud ND-e metanoolilahust.

Seega on ND iseorganiseerumine grafeeni pinnale üsna juhuslik ning sõltub väga palju kasutatavast alusest ning selle eeltötlusest. Hees ja teised [12] on näidanud, et ND lahuse segamine ultraheliga ning seejärel Si aluse katmine ND-ga ultrahelivannis annab ühtlaselt kaetud pinna (RMS karedus 2 nm). Meie eksperimentides oli vesinikutötluse mõju suurusjaotusele väiksem, SEMi piltidelt on näha, et alusele on kinnitunud väga vähesed > 40 nm diameetriga ND-d, kuigi esialgse lahuse analüüsimisel saime osakeste keskmiseks suuruseks u 80 nm.

Fluorestsentsmikroskoobiga teostatud mõõtmised näitasid, et ND-id fluoreseeruvad ainult suuremate aglomeraatidena, näiteks kuivamise tagajärjel tekkinud tilga servas (vt joonis 14). Üksikud ND-id ei lumineerunud ilmselt grafeenis keelutsooni puudumise tõttu, mis võimaldab lumineentsi kustutamist FRET-i (*fluorescence resonance energy transfer*) tõttu. Varasemad tööd on näidanud, et üksiku N-V tsentri FL kiirus on grafeenil madalama intensiivsuse ja lühema elueaga kui kvartsil[53]. Seega tuleks kasutada rohkemate N-V tsentritega suuremaid ja/või tuumkest ND-teid, mille fluorestsents ei ole nii lihtsasti kustutatav.



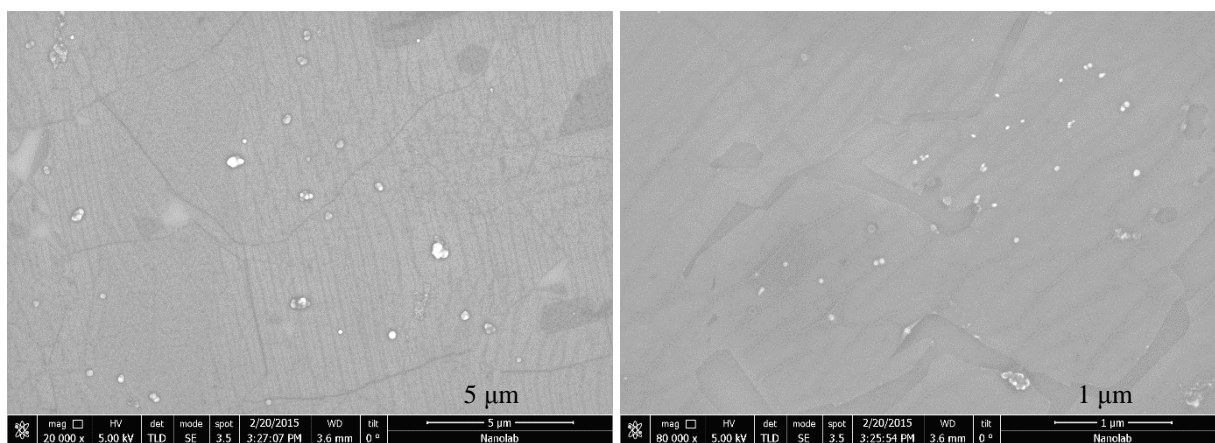
Joonis 14. Fluorestseeruvad väikeste ND aglomeraadid pinnale jäänud tilga servas. Vasakul optilisemikroskoobi pilt ja paremal sama koht laserergastuse all (532 nm).

3.2.2 Tuum-kest nanoteemandid

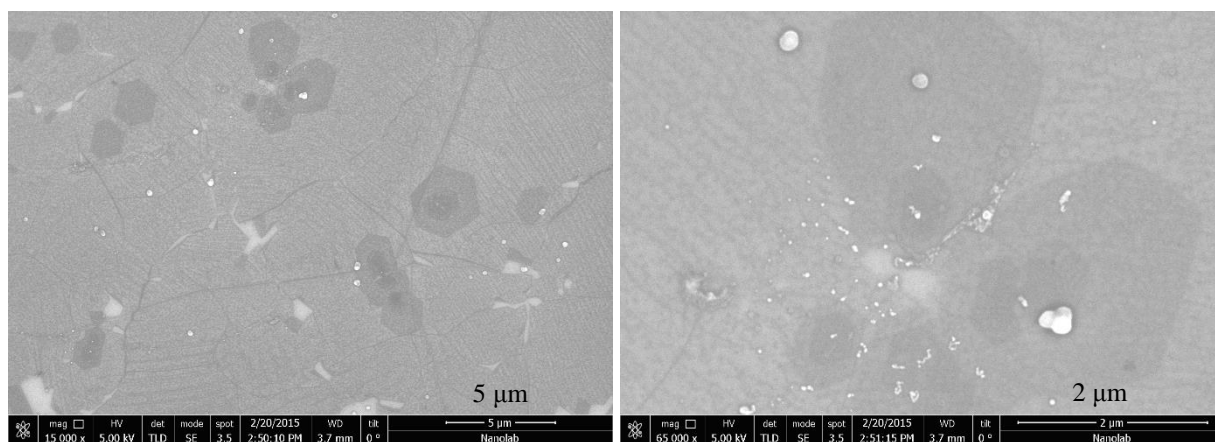
Kuna 40 nm läbimõõduga ND-e fluorestsentsi ei olnud võimalik grafeeni pinnal detekteerida, uurisime järgmisena von Haartmani ja teiste toodetud [54] tuum-kest ND-e võimalikku rakendamist.

Iseorganiseerumise eksperimentide tulemused on näha joonistel 15 – 17. Joonistelt 15 ja 16 on näha, et ND-te iseorganiseerumine on üsna juhuslik ning ei sõltu ND-e pinnapotentsiaalist. Samuti on näha 3 – 4 ND-st koosnevaid aglomeraate ja originaalsuurusest väiksemaid ND-id. Väiksemad ND-id on ilmselt suuremate ND-e küljest ultraheliga segamisel lahti tulnud tükid. Fluorestsentsmikroskoobiga teostatud mõõtmised ND-MSN-iga kaetud grafeenil fluorestsentsi tuvastada ei võimaldanud. Küll aga oli võimalik registreerida fluorestsentsi ND-MSN-PEI-ga kaetud grafeenil (vt joonis 17). Neist tulemustest ning mõõdetud fluorestsentsispektri kujust võib järeldada, et üksikute N-V tsentrite kiirus on liiga nõrk, et seda antud rakenduse jaoks piisavalt efektiivselt detekteerida ning ND-MSN-PEI objektile nähtud kiirus pärineb ilmselt PEI-lt [55]. PEI fluorestsentskiirguse vahemik 500-520 nm ergastuse all langeb suuresti kokku joonisel 6 toodud ja

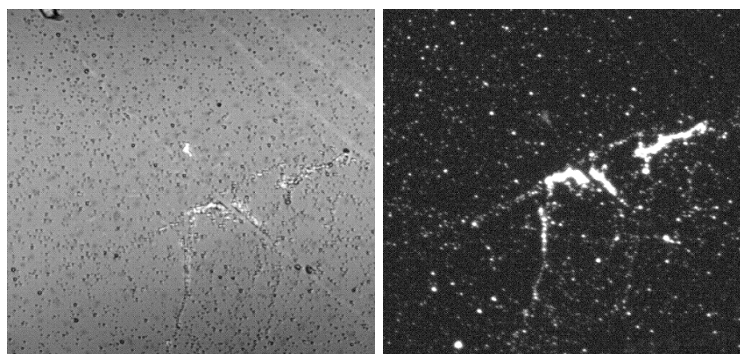
ND-MSN-PEI tootjate poolt mõõdetud [54] ND-e FL kiirgusega. Meie mõõdetud spektrites N-V tsentrile omaseid jooni ei olnud, näha oli ainult lai kiirgusriba 600 – 700 nm juures.



Joonis 15. ND-MSN-PEI SEMi pildid.



Joonis 16. ND-MSN SEMi pildid.



Joonis 17. ND-MSN-PEI-ga kaetud grafeeni pind. Vasakul valges valguses ja paremal fluorestsents (ergastus: LED 505±15 nm; 5 s).

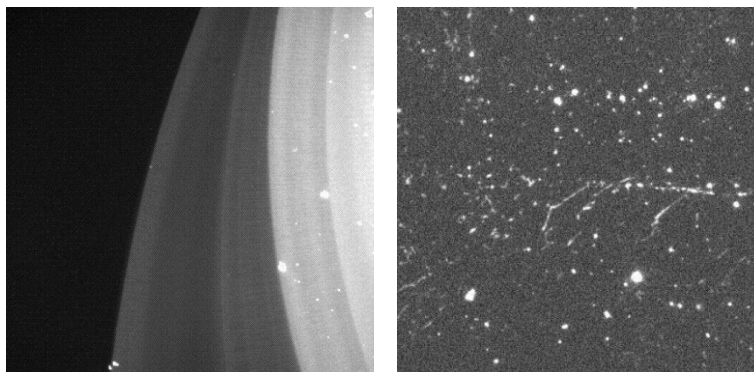
3.3 Grafeeni defektide markeerimine TATA abil

Nanoosakeste üsna juhuslik iseorganiseerumise grafeeni pinnal ning PEI-ga kaetud ND-telt saadud efektiivne fluorestsentskiirgus motiveeris meid otsima planaarseid fluorestseeruvat markerit. Selleks sobis hästi juba meie töörühma huvi äratanud värvimolekul TATA.

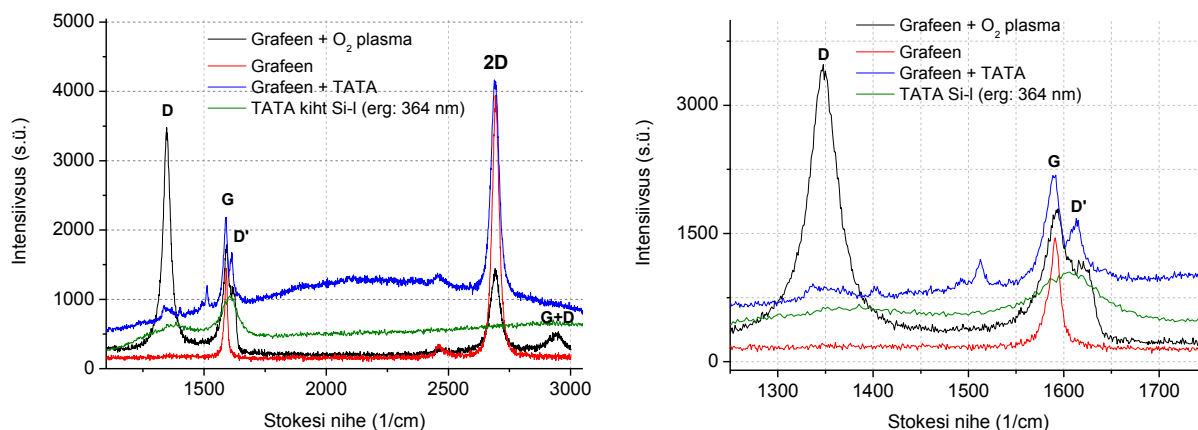
Kuigi TATAs esineb FL kiirguse pleekimist, võib madala ergastuse pindtiheduse korral (nagu LEDil) antud molekul olla efektiivseks optiliseks markeriks.

Joonisel 18 on näha fluorestsentsmikroskoobiga teostatud TATA kihi mõõtmised kahel erineval alusel. Piltidelt lähtub, et Si/SiO₂ pinda katab TATA kihiliselt (ilmselt lahuse aurustumise tagajärjel), kuid grafeeni pind on kaetud ühepaksuse TATA kihiga, milles on märgata moodustunud kristalliidid või muud tüüpi suuremad materjali kogumid. Edasi karakteriseeriti materjali ka Ramani hajumise kaardistamise teel.

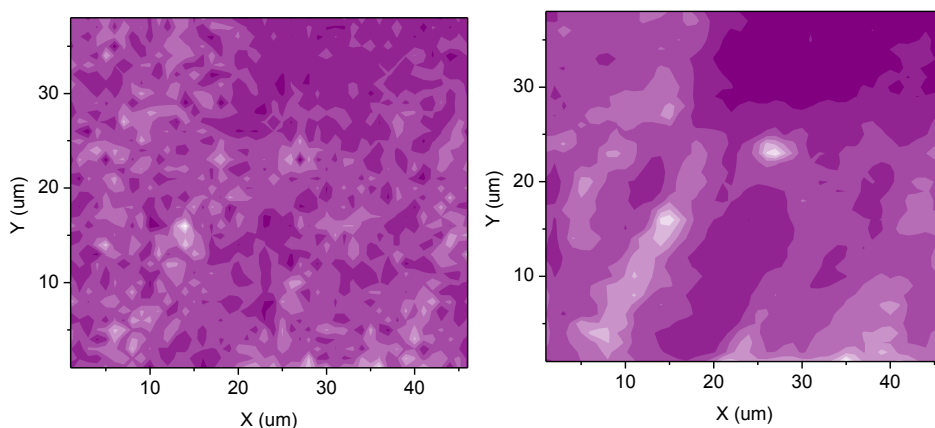
Joonisel 19 on võrdlevalt ära toodud töötlemata grafeeni, O₂ plasmas töödeldud grafeeni ning TATA-kihiga kaetud grafeeni Ramani spektrid. Spektritele on märgitud tuntud grafeeni Ramani piikide tähised (D, G, D', 2D, G+D). Spektritelt on näha, et TATA kiht tekitab grafeeni pinnale pinnalaenguid ja/või häiritusi (G-piigi lõhestumine G-ks ja D'-ks)[56].



**Joonis 18. Fluorestsentsmikroskoobi pildid (ergastus 505±15 nm LED).
TATA Si/SiO₂ pinnal (vasakul), TATA grafeeni pinnal (paremal).**



Joonis 19. Erinevalt töödeldud grafeeni Ramani spektrid. Paremal on välja toodud kaardistamisel kasutatud piirkond. Grafeen + TATA spektri intensiivsus on jagatud 4-ga. Ergastus 514 nm.



Joonis 20. Ramani kaardistamise tulemused. Vasakul D' piigi intensiivsus ja paremal fluorestsentsi intensiivsus.

Joonisel 20 on näha, et D' piigi intensiivsuse kaart on korrelatsioonis TATA luminesentsi intensiivsusega. Seega võib öelda, et TATA on kogunenud kohtadesse, kus eksisteerivad täiendavad pinnalaengud/häiritused grafeeni kristallstruktuuris.

Erinevate ND-e iseorganiseerumise tulemusena saime üsna juhuslikult, üksikute ND-ga kaetud grafeeni pinnad. Erandiks olid ~ 40 nm läbimõõduga ND-id, mis markeerisid võrgulaadset defekti. FL kiirgus oli ND-e korral registreeritav ainult pinnale tekkinud ND-e aglomeraatidelt, kuid TATA-ga kaetud grafeeni objektile oli erineva intensiivsusega fluorestsentsi näha kogu pinna ulatuses. Seega on meie poolt katsetatud meetoditest kõige efektiivsem viis grafeeni pinna defektide visualiseerimiseks just TATA-ga katmine.

Kokkuvõte

Antud töö eesmärgiks oli leida sobiv fluorestseeruv marker grafeeni pinna optiliseks visualiseerimiseks. Markeriteks valiti N-V tsentreid sisaldavad ND-id ja värvimolekuli TATA. Töötati kolme erinevat liiki ND-tega: 1) u 40 nm diameetriga ND-id, 2) u 212 nm diameetriga tuum-kest mesopoorse ränidioksiidiga kaetud ND-MSN, 3) u 220 nm diameetriga PEI-ga kaetud tuum-kest nanoteemandid ND-MSN-PEI.

Teostatud uuringutest järeldus, et nanoosakeste pinnale organiseerumine on valdavalt juhuslik, erandiks on väikesed ($d < 40$ nm) ND-id, mis kogunevad grafeeni pinnal defektide võrgule. Võrgulaadse defekti vabal grafeenil on ND-e iseorganiseerumine enamasti juhuslik. Väikeste ND-e korral ei ole grafeeni pinnal mittekiirgusliku energia ülekande tõttu võimalik ND-e N-V tsentrite luminesentsi jälgida. Tuum-kest nanoteemandite (ND-MSN-i) korral on tegemist negatiivse (- 30 mV) ja ND-MSN-PEI korral positiivse potentsiaaliga (+42,5 mV). Teostatud SEM-i mõõtmiste tulemusena selgus, et olenemata kasutatud ND-te erinevast potentsiaalist on ND-te pinnale organiseerumine suhteliselt meelevaldne. See on kooskõlas Stehliki ja teiste [11] tulemusega, et iseorganiseerumise protsessis on aluse omadused olulisemad kui nanoosakeste keemiline funktsionaliseeritus. Lisaks sellele muudavad juba kinnitunud nanoosakesed aluse omadusi. Seega on meie poolt kasutatud Zeeta potentsiaalide erinevus vaid esialgne ja orienteeruv suunis iseorganiseerumise juhtimiseks. Suuremate ND-te fluorestsentsi uurimisel selgus, et ka sel juhul ei ole grafeeni pinnal N-V tsentri FL kiirgus registreeritav, küll aga oli võimalik registreerida PEI luminesentsi. Seetõttu otsiti edasisteks iseorganiseerumise ja grafeeni defektide visualiseerimise uuringuteks planaarseid värvimolekuli, milleks sobis hästi juba meie töörühma huvi äratanud TATA. TATA-ga teostatud eksperimentidest selgus, et tegemist on meie valitud markeritest kõige sobilikumaga. TATA iseorganiseerumine sõltub ootuspäraselt pinnast (kuivamisel tekkinud erineva paksusega kihid Si/SiO₂ pinnal ning kihipaksuse varieerumine vastavalt defektidele grafeenil). Uurimaks, millisele aluse piirkonnale TATA eelistatult kinnitub, teostati Ramani hajumise kaardistamine. Tulemustest selgus, et TATA fluorestsents on tugevam piirkondades, kus paiknevad pinnalaengud/häiritused grafeeni struktuuris.

Teostatud eksperimentide põhjal võib öelda, et meie poolt valitud fluorestseeruvatest markeritest on grafeeni defektide visualiseerimiseks sobilikum TATA. Edasist uurimist vajab veel TATA markeeritud defektide tüüp – kas tegemist on punktdefektide kogumi, dislokatsiooni või mitmekihilisusega. Selleks oleks vajalik teostada korduseksperiment koordinaatidega varustatud objektil ning uurida defektide morfoloogiat nii SEM-i piltide kui ka fluorestsentsi kaudu täpselt samas objekti punktis.

INVESTIGATION OF SELF-ASSEMBLY OF FLUORESCENT MARKERS ON THE SURFACE OF GRAPHENE

Annika Pille

Summary

The aim of this work was to find a suitable fluorescent marker for visualization of the surface of graphene. ND-s with N-V centers and fluorophore TATA were chosen as the investigated markers. Three different kinds of ND-s were used: 1) ~40 nm diameter ND-s, 2) ~212 nm diameter core-shell mesoporous silica covered ND-MSN, 3) ~220 nm diameter PEI-covered core-shell ND-MSN-PEI.

Completed studies concluded that the self-assembly of nanoparticles on the surface is largely random, with the exception of small ($d < 40$ nm), the ND-s, which accumulate on the surface of graphene at net-like defects. On net-like defect-free graphene, the ND self-assembly is seemingly accidental. It is not possible to monitor the luminescence from the N-V centers of small ND-s due to the non-radiative energy transfer taking place on graphene. The core-shell nanodiamonds (ND-MSN, Zeta potential – 30 mV and ND-MSN-PEI, Zeta potential +42.5 mV) show no difference in the self-assembly results. Completed SEM measurements showed that regardless of the differences in Zeta potential, both ND-s organize quite randomly. This is consistent with the results of Stehlik *et al* [11] which suggest that in the self-organization process, the most important are the properties of the substrate, not the functionalization of nanoparticle surfaces. In addition, the properties of the substrate change during the self-assembly process due to already immobilized particles. Thus, the Zeta potential difference used to guide the self-assembly process is only an approximate guideline. The investigation of fluorescence from larger ND-s revealed that in this case also, the N-V center fluorescence on graphene surface cannot be measured, but it was possible to register the luminescence from PEI. Therefore, for further studies on self-organization and visualization of defects on graphene, we searched for a planar dye molecule, for which TATA was well suited. The TATA experiments showed the best results among our chosen fluorescent markers. TATA self-assembly depends, as expected, on the substrate (layers of different thickness caused by drying on the Si/SiO₂ surface and the layer thickness variation according to defects on graphene). To find out

the regions where TATA preferably attaches, we conducted Raman scattering mapping. The results showed that the TATA fluorescence is stronger at the graphene regions where the surface charges and perturbations are apparent.

The experiments carried out suggest that from our selected fluorescent markers, the most suitable for the visualization of defects on graphene is TATA. Further investigation is needed on the exact type of graphene defects that TATA preferably covers – a set of point defects, dislocation or multilayer graphene. To this end, it is necessary to re-perform the experiment with a coordinated substrate so it would be possible to examine the morphology of the defects on SEM images as well as on fluorescence images at exactly the same point of the sample.

Tänuavaldused

Tänan oma juhendajat Sven Langet igakülgse abi eest. Samuti soovin tänada Rando Saart skaneeriva elektronmikroskoobi piltide tegemise eest, Lauri Aarikut plasmataötluse eest, Valter Kiiski mikrofluorestsentsi mõõtmistel abistamise eest, Kathriin Utti keemia-alaste nõuannete eest ning Raivo Jaanisod ja Ilmo Sildost nõu ja ideede eest. Samuti tänan oma kabinetikaaslast toetava suhtumise ja nõuannete eest.

Kasutatud kirjandus

- [1] P. V. Kamat, “Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Carbon Support,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 520–527, Jan. 2010.
- [2] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi, “Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 3925–30, Aug. 2012.
- [3] P. a. Denis and F. Iribarne, “Comparative Study of Defect Reactivity in Graphene,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 37, pp. 19048–19055, Sep. 2013.
- [4] A K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–91, Mar. 2007.
- [5] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, “Raman spectrum of graphene and graphene layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, p. 187401, 2006.
- [6] N. Prabhakar, T. Näreoja, E. von Haartman, D. Ş. Karaman, H. Jiang, S. Koho, T. a Dolenko, P. E. Hänninen, D. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, S. Hosomi, I. I. Vlasov, C. Sahlgren, and J. M. Rosenholm, “Core-shell designs of photoluminescent nanodiamonds with porous silica coatings for bioimaging and drug delivery II: application,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 9, pp. 3713–22, May 2013.
- [7] A. D. Greentree, B. A. Fairchild, F. M. Hossain, and S. Praver, “Diamond integrated quantum photonics,” *Mater. Today*, vol. 11, no. 9, pp. 22–31, 2008.
- [8] Q. Wang, N. Plylahan, M. V. Shelke, R. R. Devarapalli, M. Li, P. Subramanian, T. Djenizian, R. Boukherroub, and S. Szunerits, “Nanodiamond particles/reduced graphene oxide composites as efficient supercapacitor electrodes,” *Carbon N. Y.*, vol. 68, pp. 175–184, Mar. 2014.
- [9] J. Tisler, T. Oeckinghaus, R. J. Stöhr, R. Kolesov, R. Reuter, F. Reinhard, and J. Wrachtrup, “Single defect center scanning near-field optical microscopy on graphene,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 7, pp. 3152–6, Jul. 2013.
- [10] R. Sanjinés, M. D. Abad, C. Văju, R. Smajda, M. Mionić, and a. Magrez, “Electrical properties and applications of carbon based nanocomposite materials: An overview,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 4, pp. 727–733, Nov. 2011.
- [11] S. Stehlik, T. Petit, H. a Girard, J.-C. Arnault, A. Kromka, and B. Rezek, “Nanoparticles assume electrical potential according to substrate, size, and surface termination,” *Langmuir*, vol. 29, no. 5, pp. 1634–41, Feb. 2013.

- [12] J. Hees, A. Kriele, and O. a. Williams, "Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 509, no. 1–3, pp. 12–15, Jun. 2011.
- [13] U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tuczek, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, J. Kubitschke, R. Herges, and O. Magnussen, "Azobenzene-containing triazatriangulenium adlayers on Au(111): Structural and spectroscopic characterization," *Langmuir*, vol. 27, no. 10, pp. 5899–5908, 2011.
- [14] Kuhn, Sonja, *et al* "Self-assembly of triazatriangulenium-based functional adlayers on Au(111) surfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 17, pp. 4481–4487, 2010.
- [15] M. I. Katsnelson, "Graphene: carbon in two dimensions," *Mater. Today*, vol. 10, no. 1–2, pp. 20–27, 2007.
- [16] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, "Honeycomb carbon: a review of graphene.," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 132–45, Jan. 2010.
- [17] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, and J. Yang, "First-principles thermodynamics of graphene growth on Cu surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 36, pp. 17782–17787, 2011.
- [18] J.-H. Lee, E. K. Lee, W.-J. Joo, Y. Jang, B.-S. Kim, J. Y. Lim, S.-H. Choi, S. J. Ahn, J. R. Ahn, M.-H. Park, C.-W. Yang, B. L. Choi, S.-W. Hwang, and D. Whang, "Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium," *Science* (80-.), p. science.1252268–, Apr. 2014.
- [19] X. Huang, F. Boey, and H. Zhang, "a Brief Review on Graphene-Nanoparticle Composites," *Cosmos*, vol. 06, no. 02, pp. 159–166, 2010.
- [20] X. Zhou, X. Huang, X. Qi, S. Wu, C. Xue, F. Y. C. Boey, Q. Yan, P. Chen, and H. Zhang, "In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles on Single-Layer Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 25, pp. 10842–10846, 2009.
- [21] R. Muszynski, B. Seger, and P. V Kamat, "Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 14, pp. 5263–5266, 2008.
- [22] H. Wang, J. T. Robinson, G. Diankov, and H. Dai, "Nanocrystal growth on graphene with various degrees of oxidation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 10, pp. 3270–3271, 2010.
- [23] C. Xu, X. Wang, J. Zhu, J. P. C. C, and A. Asap, "Graphene - Metal Particle Nanocomposites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 50, pp. 19841–19845, 2008.
- [24] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L. V Saraf, J. Zhang, I. a Aksay, and J. Liu, "Self-Assembled TiO₂ – Graphene Hybrid Insertion," *ACS Nano*, vol. 3, no. 4, pp. 907–914, 2009.

- [25] H. Yin, Zongyou, Wu, Shixin, Zhou, Xiaozhu, Huang, Xiao, Zhang, Qichun, Boey, Freddy, Zhang, "Electrochemical Deposition of ZnO Nanorods on Transparent Reduced Graphene Oxide Electrodes for Hybrid Solar Cells," *Small*, vol. 6, no. 2, pp. 307–12, 2010.
- [26] L.-S. Zhang, L.-Y. Jiang, H.-J. Yan, W. D. Wang, W. Wang, W.-G. Song, Y.-G. Guo, and L.-J. Wan, "Mono dispersed SnO₂ nanoparticles on both sides of single layer graphene sheets as anode materials in Li-ion batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 26, p. 5462, 2010.
- [27] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, "Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2822–2830, 2010.
- [28] J. Y. Son, Y. H. Shin, H. Kim, and H. M. Jang, "NiO resistive random access memory nanocapacitor array on graphene," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2655–2658, 2010.
- [29] A. Cao, Z. Liu, S. Chu, M. Wu, Z. Ye, Z. Cai, Y. Chang, S. Wang, Q. Gong, and Y. Liu, "A facile one-step method to produce graphene-CdS quantum dot nanocomposites as promising optoelectronic materials," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 103–106, 2010.
- [30] Y. T. Kim, J. H. Han, B. H. Hong, and Y. U. Kwon, "Electrochemical Synthesis of CdSe quantum-Dot arrays on a graphene basal plane using mesoporous silica thin-film templates," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 4, pp. 515–518, 2010.
- [31] V. V. Danilenko, "On the history of the discovery of nanodiamond synthesis," *Phys. Solid State*, vol. 46, no. 4, pp. 595–599, Apr. 2004.
- [32] N. R. Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, and F. Volk, "Diamonds in detonation soot," *Nature*, vol. 333, no. 6172, pp. 440–442, 1988.
- [33] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, and Y. Gogotsi, "The properties and applications of nanodiamonds," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 11–23, Jan. 2012.
- [34] M. Ozawa, M. Inaguma, M. Takahashi, F. Kataoka, a. Krüger, and E. Ōsawa, "Preparation and Behavior of Brownish, Clear Nanodiamond Colloids," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 9, pp. 1201–1206, May 2007.
- [35] Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, and W. Fann, "Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 5, pp. 284–8, May 2008.
- [36] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, a S. Zibrov, a Yacoby, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin, "Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond," *Nature*, vol. 455, no. 7213, pp. 644–7, Oct. 2008.

- [37] A. Krueger, "Diamond Nanoparticles: Jewels for Chemistry and Physics," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 12, pp. 2445–2449, Jun. 2008.
- [38] B. V. Spitsyn, J. L. Davidson, M. N. Gradoboev, T. B. Galushko, N. V. Serebryakova, T. A. Karpukhina, I. I. Kulakova, and N. N. Melnik, "Inroad to modification of detonation nanodiamond," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 2–3, pp. 296–299, Feb. 2006.
- [39] K. D. Behler, A. Stravato, V. Mochalin, G. Korneva, G. Yushin, and Y. Gogotsi, "Nanodiamond-polymer composite fibers and coatings.," *ACS Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 363–9, Feb. 2009.
- [40] R. A. Shimkunas, E. Robinson, R. Lam, S. Lu, X. Xu, X.-Q. Zhang, H. Huang, E. Osawa, and D. Ho, "Nanodiamond-insulin complexes as pH-dependent protein delivery vehicles.," *Biomaterials*, vol. 30, no. 29, pp. 5720–8, Oct. 2009.
- [41] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, and Y. Gogotsi, "Control of sp²/sp³ carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 35, pp. 11635–42, Sep. 2006.
- [42] O. Shenderova, A. Koscheev, N. Zaripov, I. Petrov, Y. Skryabin, P. Detkov, S. Turner, and G. Van Tendeloo, "Surface Chemistry and Properties of Ozone-Purified Detonation Nanodiamonds," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 20, pp. 9827–9837, May 2011.
- [43] H. J. Byrne, "Thomas J. Webster (Ed.): Safety of nanoparticles. From manufacturing to medical applications," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 395, no. 5, pp. 1199–1200, Sep. 2009.
- [44] "N-V center Wikipedia." [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen-vacancy_center.
- [45] E. Clar and D. G. Stewart, "Aromatic Hydrocarbons. LXV. Triangulene Derivatives 1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 11, pp. 2667–2672, 1953.
- [46] B. W. Laursen, "Triangulenium Salts," 2001, PhD thesis.
- [47] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, and R. Herges, "Mounting freestanding molecular functions onto surfaces: The platform approach," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 2, pp. 442–443, 2009.
- [48] Lange, Sven; Pille, Annika; Kiisk, Valter; Kahro, Tauno; Alles, Harry; Sildos, Ilmo "Immobilization of diamond nanocrystals on graphene," *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 1597, 2013.
- [49] A. Krueger and D. Lang, "Functionality is Key: Recent Progress in the Surface Modification of Nanodiamond," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 890–906, Mar. 2012.

- [50] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and applications in inorganic chemistry.*, 6th ed. John Wiley & Sons, 2009.
- [51] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, T. Vosch, G. Pourtois, F. Clemente, M. H. van der Veen, J. Hofkens, M. M. Heyns, S. De Gendt, and B. F. Sels, "Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 43, p. 435203, Oct. 2010.
- [52] A. Pille, S. Lange, K. Utt, and I. Sildos, "Optimization of Immobilization of Nanodiamonds on Graphene," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 80, no. 1, 2015.
- [53] X. Liu, G. Wang, X. Song, F. Feng, W. Zhu, L. Lou, J. Wang, H. Wang, and P. Bao, "Energy transfer from a single nitrogen-vacancy center in nanodiamond to a graphene monolayer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 23, p. 233112, 2012.
- [54] E. von Haartman, H. Jiang, A. a. Khomich, J. Zhang, S. a. Burikov, T. a. Dolenko, J. Ruokolainen, H. Gu, O. a. Shenderova, I. I. Vlasov, and J. M. Rosenholm, "Core-shell designs of photoluminescent nanodiamonds with porous silica coatings for bioimaging and drug delivery I: fabrication," *J. Mater. Chem. B*, vol. 1, no. 18, p. 2358, 2013.
- [55] Y. Sun, W. Cao, S. Li, S. Jin, K. Hu, L. Hu, Y. Huang, X. Gao, Y. Wu, and X.-J. Liang, "Ultrabright and multicolorful fluorescence of amphiphilic polyethyleneimine polymer dots for efficiently combined imaging and therapy.," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3036, 2013.
- [56] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, T. Vosch, G. Pourtois, F. Clemente, M. H. Van Der Veen, J. Hofkens, M. M. Heyns, S. De Gendt, and B. F. Sels, "Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene," vol. 435203.
- [57] "Fluorescence microscope Wikipedia." [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescence_microscope.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, **Annika Pille**, (sünnikuupäev: 15.10.1990)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

“ FLUORESTSEERUVATE MARKERITE ISEORGANISEERUMISE UURIMINE GRAFEENI PINNAL”,

mille juhendaja on **Sven Lange**,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 27.05.2015